



TITLE:

有機化合物による低次元磁性体の構築と物性研究(<シリーズ>化学からみた物性物理)

AUTHOR(S):

細越, 裕子

CITATION:

細越, 裕子. 有機化合物による低次元磁性体の構築と物性研究(<シリーズ>化学からみた物性物理). 物性研究 2011, 96(4): 483-499

ISSUE DATE:

2011-07-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/169552>

RIGHT:

有機化合物による低次元磁性体の構築と物性研究

大阪府立大学大学院 理学系研究科 物理科学専攻
細越裕子

yhoso@p.s.osakafu-u.ac.jp

(2011 年 5 月 24 日受理)

1. はじめに

磁性研究の歴史は古いが、その磁性は主として遷移金属元素が担ってきた。しかし近年、磁性金属元素を含まない、有機分子によって構成される磁性体が知られるようになってきた。分子は多様性・設計性に富むので、様々な磁性体の創出が期待できる。

有機磁性が広く知られるようになったきっかけは、1991 年の純有機強磁性体の発見であろう。すなわち C, H, N, O といった軽元素のみから構成される有機分子 *p*-NPNN の β 相結晶が $T_c = 0.60$ K で強磁性磁気秩序を示すことが日本で発見された [1]。有機強磁性体の実現は、化学者にとっては化学結合への挑戦と捉えられ、1980 年代から有機分子のスピンを平行に揃えるための試みが行われていた。有機磁性研究の黎明期については、文献 [2] を参照されたい。 β -*p*-NPNN の物性は多角的に調べられ、ハイゼンベルグ型の三次元的強磁性体としてよく理解できることが報告されている [3]。有機化合物のみで強磁性体を作る試みはその後も続けられ、2007 年には $T_c = 7$ K の物質が報告されている [4]。

有機磁性体と遷移金属磁性体との違いの一つに磁気異方性が挙げられる。有機磁性を担う π 電子のスピン-軌道相互作用は極めて小さいので、理想的なハイゼンベルグスピン系が実現されている [5]。近年スピンの量子効果に興味を持たれ、ハイゼンベルグ型低次元反強磁性格子において発現する新しい磁気状態が注目されている。平面性 π 共役有機分子は低次元格子を組みやすく、スピンの量子効果の研究に格好の素材といえる。本稿は、有機磁性体の量子スピン系への適用 [6] について述べる。有機結晶における磁気相互作用は遷移金属化合物の延長でほぼ理解できるが、有機磁性体特有のスピン密度分布を考慮する必要がある。すなわち、 π 電子の共鳴の効果で、スピン密度は分子内の複数原子上に分布しているために磁気相互作用発現機構は幾分複雑になっている。物質設計の立場からいくつかの実例を紹介し、スピン密度分布と磁気相互作用の関係についても触れる。

2. 安定有機ラジカル

不対電子を含む有機分子の開殻種は有機ラジカルと呼ばれるが、これは反応活性種であり、多くは不安定である。ラジカル間接近を立体的に妨げる、あるいは分子全体にスピン密度を π 共役させることで、室温大気中で安定に存在する安定ラジカル種を得ることができる。代表的な安定ラジカル種としてニトロキシド($\text{NO}\cdot$)が挙げられる。ニトロキシド系ラジカルの代表的なものを図1に示す。

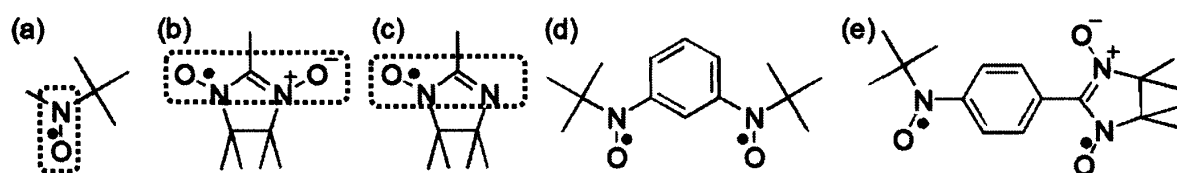


図1. 代表的な安定ニトロキシドラジカルの例。基本骨格(a) ニトロキシド, (b) ニトロニルニトロキシド, (c) イミノニトロキシドを本稿ではそれぞれ *t*BuNO, NN, IM と略記する。いずれも $S = 1/2$ を担う。スピン密度が主に分布する部分を点線の囲みで示した。(d), (e) は2つの $S = 1/2$ が $2J/k_B \geq 600$ K の分子内強磁性相互作用で結ばれ $S = 1$ 種を形成するビラジカルで、それぞれ BNO, PNNBNO と略記する[7,8,9]。

ここではニトロキシド系ラジカルに注目するが、この骨格の優れた点はラジカル原子上の部分電荷にある。電気陰性度の差から、NO 基の N 原子と O 原子上にはそれぞれ $\delta+$, $\delta-$ の部分電荷が存在する。中性有機分子の結晶構造も静電的な引力に支配されるので、NO 基上の部分電荷はネットワーク形成に利用することができる。

まず NO 基の水素結合を利用した分子間スピンネットワーク形成の実例を示す。分子内自由度と次元性について触れたのち、分子内磁気相互作用を利用したポリラジカルアプローチを紹介する。そして最後に、分子間配置と磁気相互作用の相関について述べる。

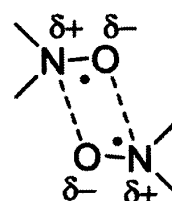


図2. ニトロキシドラジカルの部分電荷。隣接分子間で点線で示す近接接近を取りやすく、分子間反強磁性相互作用が観測される。

3. 次近接相互作用を持つジグザグ一次元鎖化合物、 F_2PIMNH [10]

近年、一次元磁性体と二次元磁性体の中間物質として、二重鎖系に興味を持たれている。図3(a)は隣接スピン間に磁気相互作用 J_1 が働く均一鎖モデルであるが、次近接スピン間相互作用 J_2 を導入すると(図3(b))、図3(c)に示すような次近接相互作用をもつジグザグ一次元鎖(NNN 鎖)が形成される。図3(d)は交替鎖に次近接相互作用が存在するモデルであるが、その極限モデルに梯子鎖がある(図3(e))。反強磁性 NNN 鎖は磁気相互作用が競合しフラストレーションが誘起されることから磁気状態に興

味が持たれてきた。理論的な研究が先行し、合成例は極めて限られている[11]。図 4 の挿入図に分子構造を示す F_2PIMNH によってモデル物質の合成に成功した。

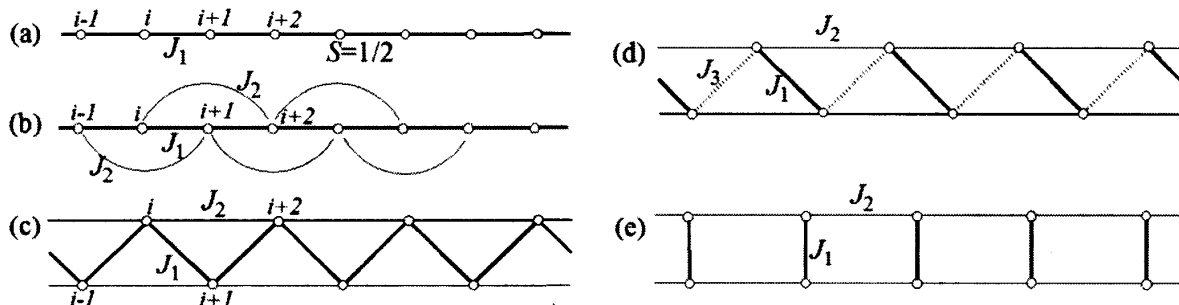


図 3. (a) $S = 1/2$ の隣接スピン間に J_1 の磁気相互作用が働く均一鎖モデル。(b) (a)に次近接スピン間磁気相互作用(J_2)を導入したモデル。(c) 次近接相互作用を持つジグザグ一次元鎖(NNN 鎖)モデル。(b)と等価。(d) 交替鎖(J_1, J_3)に次近接相互作用(J_2)を導入したモデル。(e) (d)で $J_3=0$ の極限におけるモデル。梯子鎖。

中性有機分子の結晶構造が静電引力に支配される代表的な例として水素結合が挙げられる。NO 基の O 原子上には負の部分電荷が生じているので、NH 基との間に水素結合($-N-O\cdots H-N-$)を作ることができる。フェニル基に F あるいは Cl を置換した類縁化合物 F_2PIMNH と Cl_2PIMNH を合成した。図 4 に F_2PIMNH の結晶構造と磁性を示す。 F_2PIMNH , Cl_2PIMNH ともに水素結合による類似の一次元鎖の形成を観測した。分子間接近 $-N-O\cdots(H)-N-$ に対する原子間距離は F_2PIMNH において $O\cdots N$ 3.14 Å ($O\cdots H$ 2.25 Å)、 Cl_2PIMNH においては $O\cdots N$ 3.03 Å ($O\cdots H$ 2.13 Å)であった。 Cl_2PIMNH の磁化率の温度依存性はハイゼンベルグ反強磁性一次元鎖モデル($2J/k_B = -3.2$ K) でよく説明できたのに対し、 F_2PIMNH の磁化率および磁化曲線は 2.3 T のスピングャップの存在を示唆するものであった。2 つの化合物の結晶構造を比較すると、ジグザグ一次元鎖内の次近接接近に違いがみられた。 F_2PIMNH において $O\cdots N$ 5.37 Å であるのに対し、 Cl_2PIMNH では、 $O\cdots N$ 6.24 Å であった。この違いは、分子内のラジカル平面とフェニル基の間の二面角の違い(F_2PIMNH において 64° 、 Cl_2PIMNH において 79°)と関連付けられる[12]。 F_2PIMNH は次近接相互作用のあるジグザグ一次元鎖(Railroad trestle)モデル化合物の数少ない合成例であるとともに、非磁性基底状態を示す初めての例となった。理論からは $J_2/J_1 > 0.2411$ の場合にエネルギーギャップが存在するとされている[11(e)]。

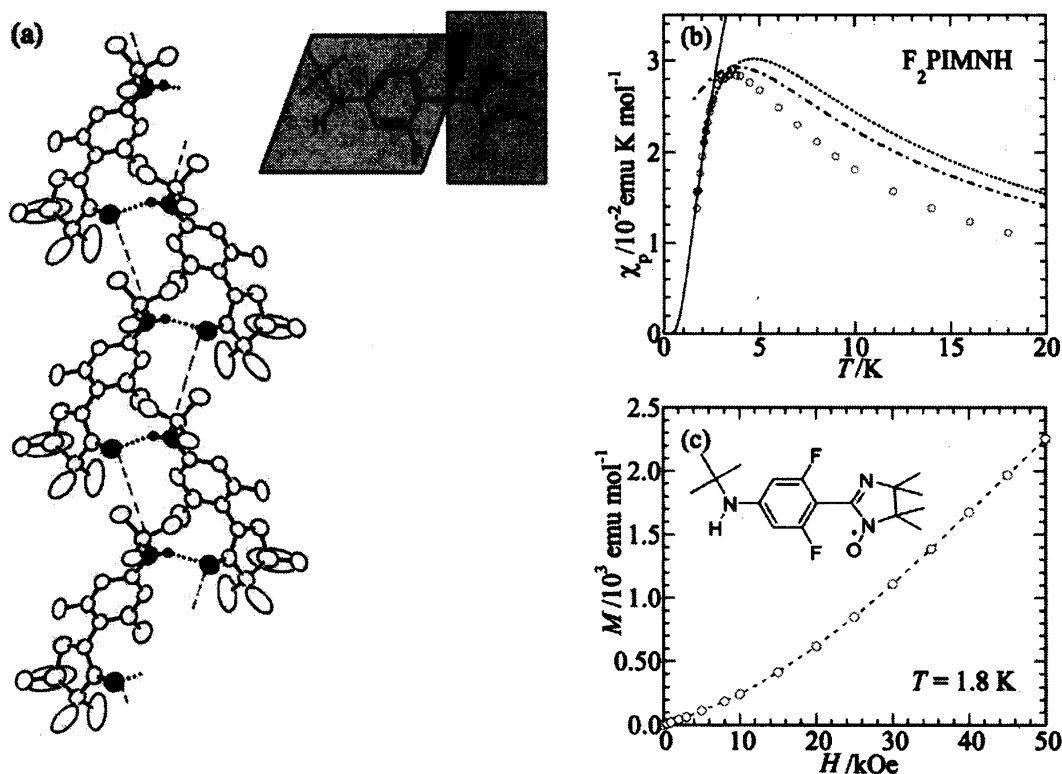


図 4. (a) F₂PIMNH の結晶構造 [*Pca*2₁, *a* = 12.220(2) Å, *b* = 13.819(2) Å, *c* = 10.673(3) Å, *V* = 802.3(5) Å³, *Z* = 4.]. 水素結合を形成する NO ラジカル の O 原子 と NH 基 を黒丸で示した。点線は水素結合による最近接接近、破線が次近接接近を表している。(b) F₂PIMNH の磁化率の温度依存性。実線は $\chi \propto \exp(-\Delta/T)$ の計算値 ($\Delta = 3.1$ K)。(c) 1.8 K における磁化曲線。下に凸の曲線。

4. ポリラジカルアプローチ

量子スピン系ではスピン量子数の違いが基底状態に影響することもあり、強磁性および反強磁性相互作用を制御しながらスピンネットワーク形成をさせることは重要である。分子間強磁性および反強磁性相互作用を利用して種々のスピン格子を形成させることができるが、強い強磁性相互作用を発現させることは容易ではない[13]。しかし分子内相互作用を利用すれば室温程度の強い強磁性相互作用を発現させることが可能である。実際、図 1(d)、(e)に

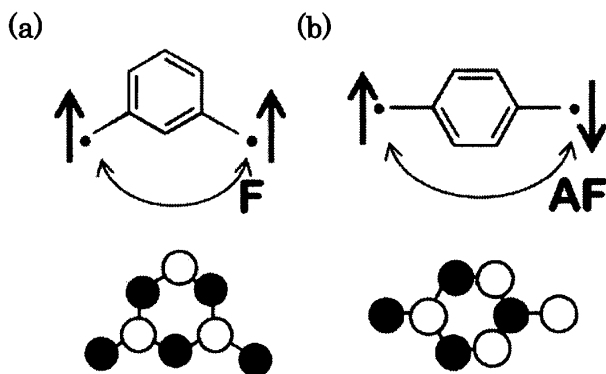


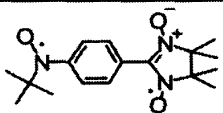
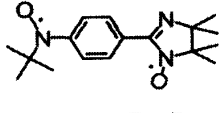
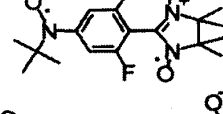
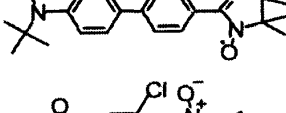
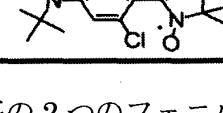
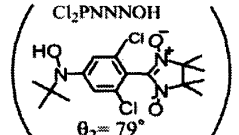
図 5. 分子内スピン伝達の模式図。ベンゼン環に 2 つのラジカル基を置換する時、その位置によって強磁性相互作用(F)あるいは反強磁性相互作用(AF)が発現する。下図は分子内のスピン密度分布 (黒丸と白丸はそれぞれ正、負のスピン密度を表す) を表す。

示したビラジカルは $S=1$ として扱うことができる。

化学結合を介した分子内磁気相互作用については、古くから知られる経験則がある[14]。これはスピン分極の概念で理解される。ベンゼン環のような π 共役系分子にラジカル基を導入すると、 π 電子の非局在化により、共役炭素原子上にもスピン密度が分布する。 σ 軌道と π 軌道は直交するので、フント則により隣接する炭素原子上には、交互に正・負のスピン密度が分布することになる。図5にベンゼン環に2つのラジカル基を置換した際のスピン密度分布と磁気相互作用を模式的に示す。連結された2つのラジカル部位に同符号のスピン密度が誘起されるとき、平行スピン配列が安定化される、すなわち2つのスピン間には強磁性的相互作用が働く。2つのラジカル上に異符号のスピン密度が誘起されるとき、反平行スピン配列が安定化される、すなわち反強磁性的相互作用が働く。従って、どのようなラジカル種をどのような配置で連結するかによって、磁気相互作用の符号を制御することができる。図1(d)のBNOは図5(a)に対応する。図1(e)のPNNNOは一見、図5(b)に対応するように思えるが、*t*BuNO(図1(a))とNN(図1(b))という異なる種類のヘテロスピン系の場合、 π 共役炭素数に注意する。NNは*t*BuNOより π 共役炭素数が1つ多いので、位相が変化する。PNNNOの分子内相互作用は強磁性的である。

分子内磁気相互作用の大きさはラジカルの種類によって大きく異なるが、連結する炭素原子の数とラジカル平面のねじれ角といった π 共役の強さに依存して変化する。PNNNO系の分子骨格と分子内磁気相互作用の関係について表1に示す[8]。

表1. PNNNO およびその関連化合物の分子骨格と分子内磁気相互作用の対応関係

compounds	$2J/k_B$	θ_1	θ_2
PNNNO 	638K	22°	28°
PIMNO 	216K	37°	25°
F ₂ PNNNO 	407K	2°	53°
BIPNNNO 	100K	30°	21°
Cl ₂ PNNNO 	160K	 $\theta_2 = 79^\circ$	

a) ビフェニル基の2つのフェニル基の二面角

分子内磁気相互作用の符号と大きさを制御することでスピנקラスタを形成させ、これを単位としてネットワーク形成させることをポリラジカルアプローチと呼んでいる。分子間のラジカル接近は常に分子間反強磁性相互作用をもたらすので[15]、NO基の部分電荷を利用してNO基同士の接近した分子間配置を実現させることにより、反強磁性ネットワークを形成させることができる。分子の形を工夫し、 $S=1$ の一次元・二次元格子や、 $S=1$ と $S=1/2$ の混合スピン系の反強磁性ネットワークが実現されている。

物質設計の実例を図6に示した。BNOが良い $S=1$ 種を形成することに着目し、この二量体骨格を持つBIP-TENO分子を設計した。類縁骨格を持つBIP-BNOは $S=1/2$ の二量体構造をとり、その分子内磁気相互作用は $2J_{AF}/k_B = -67$ Kと見積もられている[16]。BIP-TENOの分子内相互作用は、非磁性物質中に分散させた希薄固体の磁気測定から $S=1$ の二量体で理解され、 $2J/k_B = -20$ Kと見積もられている。図6(c)の4スピנקラスタを用いた解析から、BNO骨格内の強磁性相互作用は $2J_F/k_B \geq 590$ Kと見積もられている[16]。一方、*t*BuNOとNNを組み合わせたヘテロスピン系で、 $S=1$ と $S=1/2$ の二量体構造を持つPNNBNOを設計した。これはBNO骨格と*m*-PNNNO骨格を組み合わせたもので、*m*-PNNNOの分子内磁気相互作用は $2J_{AF}/k_B = -136$ Kと見積もられている[17]。PNNBNOの分子内磁気相互作用は図6(g)のモデルで $2J_F/k_B \geq 860$ Kと $2J_{AF}/k_B = -160$ Kと見積もられている[7]。PNNBNOは3つのラジカル基が同一平面上にある平面性分子であり、このことが類縁化合物に比べ磁気相互作用がやや大きい原因と考えられる。

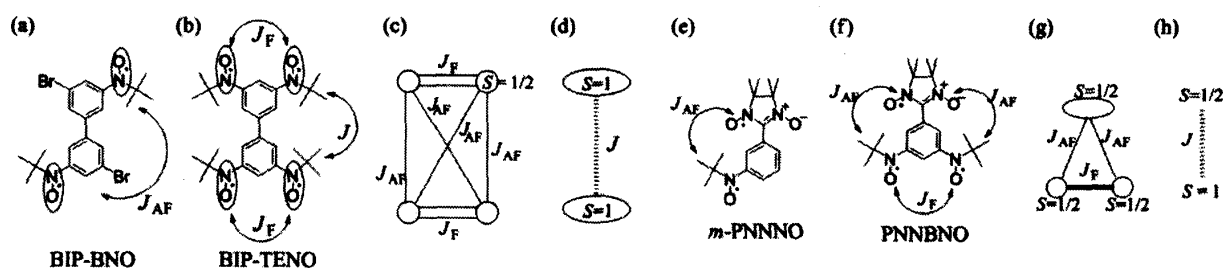


図6. (a) BIP-BNOの分子構造、(b) BIP-TENOの分子構造、(c) BIP-TENOの分子内磁気相互作用の模式図、(d) (c)で $J_F \gg J_{AF}$ のとき、 $S=1$ の二量体構造となる。(e) *t*BuNOとNNのヘテロポリラジカル*m*-PNNNOの分子構造、(f) PNNBNOの分子構造、(g) PNNBNOの分子内磁気相互作用の模式図、(h) (g)は $J_F \rightarrow \infty$ のとき、 $S=1$ と $S=1/2$ の二量体モデルで近似できる。

5. 最初の $S=1$ スピンラダー BIP-TENO

スピンの二量体を形成する分子を一次元的に積層させることでスピンラダーを形成させることができる。ビフェニル基を介した $t\text{BuNO}$ 間の反強磁性相互作用を利用して、 $S=1/2$ の反強磁性的スピン対 BIP-BNO および $S=1$ のスピン対 BIP-TENO を合成した。いずれの結晶も分子内に 2 回軸を含み、分子平面を積層させた一次元鎖構造をとり、 $S=1/2$ および $S=1$ の梯子鎖が実現した。

BIP-BNO の磁化率の温度依存性[18(a)]と磁化曲線[16]を図 7 に示す。結晶構造と磁性モデルは挿入図に示した。結晶学的パラメーターは $C2/c$, $a = 14.333(3) \text{ \AA}$, $b = 12.583(3) \text{ \AA}$, $c = 11.567(2) \text{ \AA}$, $\beta = 91.74(2)^\circ$, $V = 2085.2(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ であり、分子内に 2 回軸が存在し、2 つのラジカル基は等価である。分子は映進対称によって c 軸方向に均一に積層し、分子間接触 $\text{N}\cdots\text{O}$ $4.654(6) \text{ \AA}$ による二本足梯子鎖が形成された[18(b)]。磁化率の温度依存性は 45 K に極大を示したのち、温度低下に伴い指数関数的に減少した。 $\chi \propto \exp(\Delta/T)/\sqrt{T}$ で解析し[18(c)]、エネルギーギャップ $\Delta = 47 \text{ K}$ と見積もった。磁化率挙動を 16 スピンの厳密対角化による計算値と比較することで、梯子の桁と足の相互作用をそれぞれ $2J_{\parallel}/k_{\text{B}} = -25 \text{ K}$ and $2J_{\perp}/k_{\text{B}} = -67 \text{ K}$ ($J_{\parallel}/J_{\perp} = 0.38$) と見積もった。パルス強磁場を用いて磁化曲線を 50 T まで測定したが、 35 T まで非磁性であった。文献[18(d)]に従い、臨界磁場を 38.8 T と見積もった。これはエネルギーギャップ $\Delta = 52 \text{ K}$ に相当する。計算値との比較から磁気相互作用は $2J_{\parallel}/k_{\text{B}} = -28 \text{ K}$, $2J_{\perp}/k_{\text{B}} = -73.5 \text{ K}$ ($J_{\parallel}/J_{\perp} = 0.38$) と見積もられた。磁化曲線から見積もられる磁気相

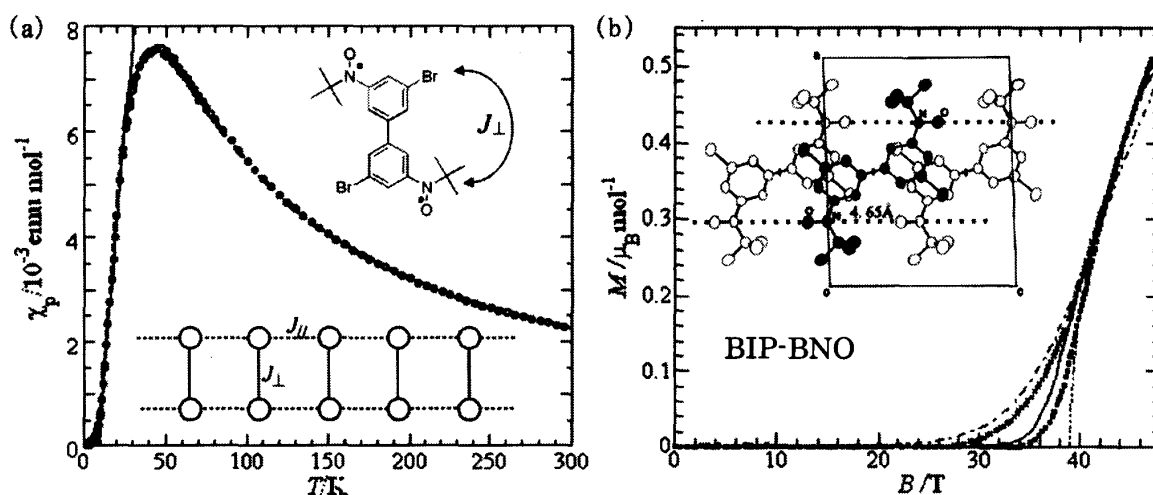


図 7. (a) BIP-BNO の磁化率の温度依存性。白丸：実験値、実線：ギャップの見積もり、点線：梯子モデルの計算値。(b) BIP-BNO の磁化曲線。白丸とひし形はそれぞれ 1.6 K , 4.2 K における実験値。実線と一点破線はそれぞれ 1.6 K , 4.2 K に対する計算値。点線はスピンギャップの見積もり。(本文参照)

相互作用が磁化率から得られる値より 1 割程度大きいことは、他の多くの例で見られる [8]。温度低下に伴う格子の縮みと関係があるのかもしれない。BIP-BNO の磁化率・磁化挙動は $J_{\parallel}/J_{\perp} = 0.38$ の $S = 1/2$ スピンラダーモデルでよく説明された。

一方、BIP-TENO は $S = 1$ ラダーの最初の報告例となり [18(b)]、理論的な考察の契機ともなった [18(e)]。図 8 に BIP-TENO の結晶構造と磁性モデル、そして磁化率の温度依存性と磁化曲線を示す。結晶学的パラメーターは $Pbcn$, $a = 24.517(3) \text{ \AA}$, $b = 12.163(6) \text{ \AA}$, $c = 9.234(3) \text{ \AA}$, $V = 2753(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ であり、分子内に 2 回軸を持つために、2 つの BNO ユニット ($S = 1$) は等価である。分子は映進対称によって c 軸方向に積層し、スピン二重鎖が形成される。BNO に含まれる一方の NO 基が隣接分子間で $O \cdots N$; $3.705(8) \text{ \AA}$ の接近を示し、模式的に図示すると図 8(b) のようになる。ここで

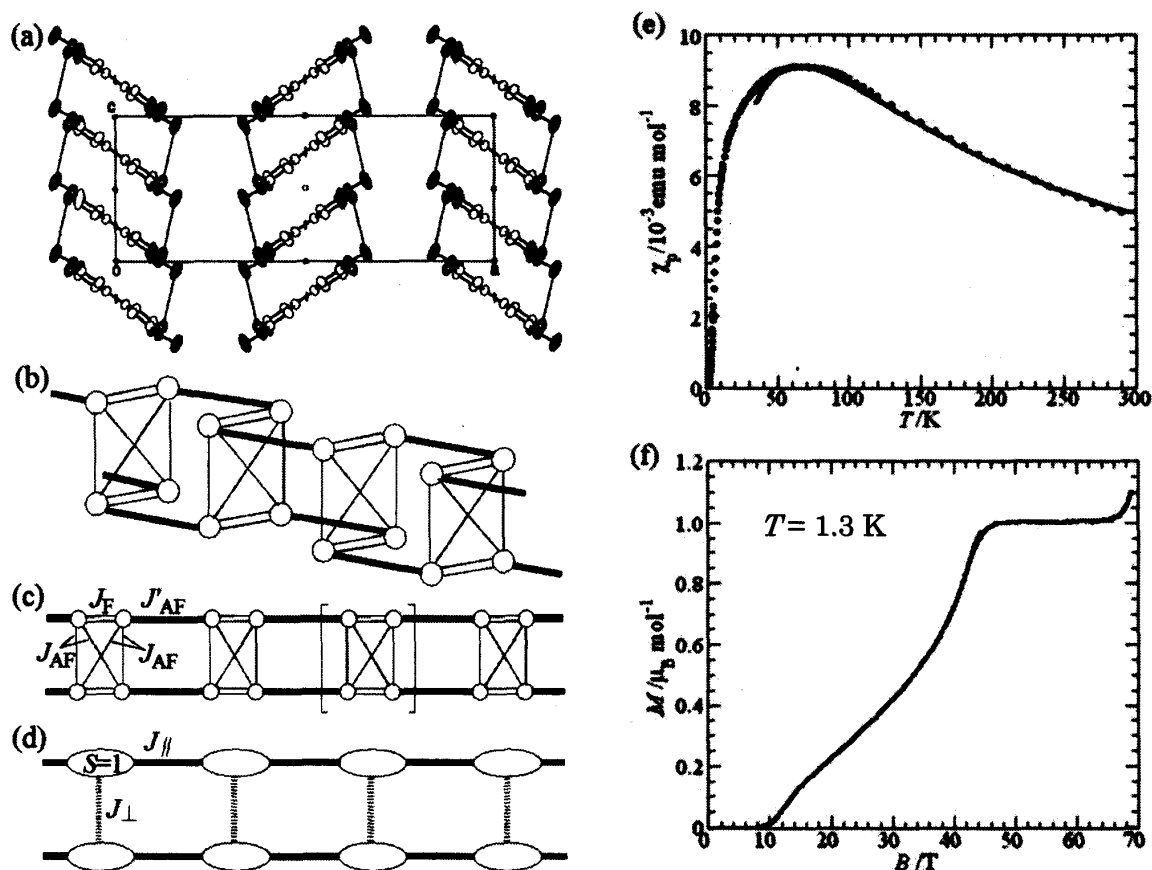


図 8. (a) BIP-TENO の結晶構造。ラジカル部を黒の楕円で示している。破線は分子間接触を表す。(b) BIP-TENO の分子積層の模式図。BIP-TENO 分子は図 5(b) と同じ定義で表されている。太線が分子間接近を表す。(c) (b) の磁性モデル。(d) $J_F \rightarrow \infty$ の極限では (c) は $S = 1$ の二本足梯子モデルとなる。(e) BIP-TENO の磁化率の温度依存性。実線は計算値。(f) BIP-TENO の磁化曲線。

BIP-TENO 分子として図 6(c)で定義されたモデルを用い、太線が分子間接近に対応している。磁気モデルは図 8(c)で表される。分子内強磁性相互作用 J_F が強い極限では図 8(d)の $S=1$ の梯子モデルで近似することができる。

磁化率の温度依存性を図 8(e)に示すが、特徴は 67 K のブロードピークと 15 K のショルダーピークという 2 つのピークを持つことである。このダブルピーク構造は理論計算[18(e)]から予測されるものと定性的に一致している。しかし図 8(f)に示す 1.3 K の磁化曲線は理論とは矛盾する大きなスピギャップを示した。さらに特徴的なことは、飽和磁化($4\mu_B$)の $1/4$ の値で磁化が一定値を取る $1/4$ 磁化プラトーを示したことで、これは系の対称性と矛盾する。次近接スピン間相互作用を導入すると $1/4$ プラトーが発現しうが[18(f)]、最近接相互作用の $1/3$ 程度の大きな次近接相互作用を考慮する必要がある、低温構造との対応付けが必要である。最近、圧力下の磁気測定を行う中で、磁化率の温度依存性が 90 K 近傍に小さな異常を示すことが明らかになった[18(g)]。単結晶の電子スピン共鳴実験では、室温で一次元系に特有の線幅の温度依存性が観測される一方で、磁場を c 軸方向(梯子鎖方向)に印加したときの積分強度の温度依存性が 70 K 付近で飛びを示した[18(h)]。これらの結果は温度低下に伴う対称性の低下を示唆しており、現在、低温構造を検討している。

6. 最初の有機フェリ磁性体 PNNBNO[7,17]

先に述べたように、分子間反強磁性相互作用は強磁性相互作用に比べ安定であり、高温有機磁石を合成する上で、フェリ磁性のアプローチは有用と思われる。これまでに異なるスピン量子数を持つ 2 種類のラジカル種を混合することでフェリ磁性を実現しようとする試みが行われてきたが、成功には至っていない。ポリラジカルアプローチは分子内磁気相互作用の符号と大きさをチューニングできるので、分子内に $S=1$ と $S=1/2$ の反強磁性スピン対を形成させることができるので、これを積層させることを考えた。4 節で説明したように PNNBNO(図 6(f))の分子内磁気相互作用は、 $2J_F/k_B \geq 860$ K と $2J_{AF}/k_B = -160$ K であり、 $J_F \gg |J_{AF}|$ には符合しないので、PNNBNO 分子の磁性モデルは図 6(g)ではなく図 6(h)で表されるものの、BNO に対応する $S=1$ 種と NN 部位($S=1/2$)の交互積層を実現し、フェリ磁性挙動の観測に成功した。

結晶学的パラメーターは $Pnma$, $a = 11.652(1)$ Å, $b = 9.6117(9)$ Å, $c = 20.605(2)$ Å, $V = 2307.6(3)$ Å³, $Z = 4$ であり、分子は鏡面上に存在する平面分子である。分子は b 軸方向の 2 回らせんの対称性により、 $S=1$ 部位と $S=1/2$ が交互に積層した鎖状構造を取る(図 9(a))。磁性モデルは図 9(b)に示すようなスピントラップとなる。 $J_F \gg |J_{AF}|$ のとき、図 9(c)のフェリ磁性ラダーで近似できる。磁化率と温度の積($\chi_p T \propto \mu_{\text{eff}}^2$)の温度依存性を図 9(e)に示すが、フェリ磁性体特有の極小を示したのち上昇に転じた。図 9(b)のモデルの 12 スピン系の厳密対角化により磁化率を計算し、実験値を解析し

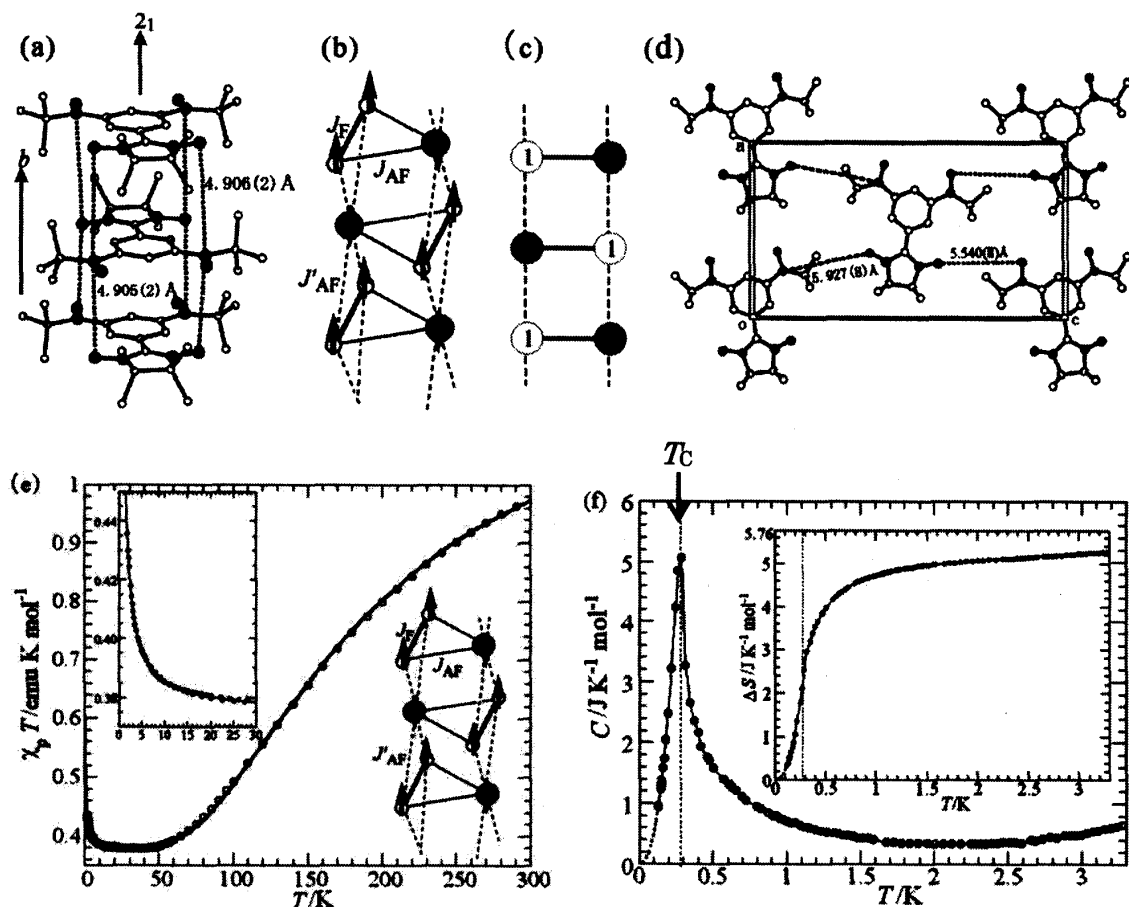


図9 (a) PNNBNO 結晶の b 軸方向に形成される鎖状構造。黒丸と灰色丸はそれぞれ $t\text{BuNO}$ と NN の NO 部位を表している。点線は分子間接近を表す。(b) (a) の磁性モデル。白丸および灰色の丸はそれぞれ $t\text{BuNO}$ と NN に対応し、いずれも $S = 1/2$ を表す。 J_F , J_{AF} はそれぞれ分子内の強磁性および反強磁性相互作用を、 J'_{AF} は分子間反強磁性相互作用を表す。(c) $J_F \rightarrow \infty$ の極限では、(b) はフェリ磁性梯子となる。(d) PNNBNO の結晶構造の ac 面投影図。破線は鎖間分子接近を表す。(e) PNNBNO の $\chi_p T$ の温度依存性。挿入図：低温部の拡大。(f) PNNBNO の磁気比熱の温度依存性。挿入図：エントロピー変化量。

たところ、分子内磁気相互作用 $2J_F/k_B = 860 \text{ K}$, $2J_{AF}/k_B = -216 \text{ K}$ および分子間磁気相互作用 $2J'_{AF}/k_B = -0.6 \text{ K}$ で実験を良く再現できることが分かった。結晶中でのスピントラップ間の分子間配置を図 9(d) に示すが、スピントラップ間の分子間接近も $S = 1$ 部位と $S = 1/2$ が交互に配列していることが分かる。そこで 0.1 K までの比熱測定を行ったところ、図 9(f) に示すような 0.28 K に λ 型の鋭いピークが観測された。エントロピー変化量は 3.3 K までで $N_A k_B \ln 2 (= 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ の 91% に達し、これが 1 mol の $S = 1/2$ 種の秩序化であることを意味している。これらの結果から、PNNBNO は $T_c = 0.28 \text{ K}$ のフェリ磁性体であると結論した。

磁気相転移温度が低いのは、分子間接触が遠く磁気相互作用が小さいからであるが、フェリ磁性という古典的な概念で説明される現象が、ハイゼンベルグスピン系で実現

した意義は大きいと考える。ハイゼンベルグフェリ磁性体の特異な熱励起が予想されている[19]。BIPNNBNOの磁性は結晶性の影響を強く受けるため、低温物性測定は良質単結晶を用いて注意深く行う必要がある。

7. $S=1$ のヘテロビラジカルの一次元および二次元磁性体

7-1. 擬一次元磁性体 PNNNO と二次元磁性体 F_2 PNNNO[8]

NNと t BuNOの2種類のラジカルを分子内に置換したヘテロビラジカルPNNNO、 F_2 PNNNOは、晶系は異なるものの、NN同士が接近した類似の一次元鎖を形成する。図10に結晶構造の比較を示す。PNNNOにおいては2回らせんの関係によって、 F_2 PNNNOにおいては映進対称によって均一鎖が b 軸方向に形成され、ラジカル間距離はそれぞれ4.99および4.98 Åである。両者の差は、鎖間接触にある。 F_2 PNNNOは鎖間で t BuNOの接近(O...O 3.88 Å)を示すのに対し、PNNNOにおいては4.90 Åと遠い。このような差が生じた原因は、ラジカル平面のねじれ角の分子内自由度と関連付けられる。4節の表1で示したように、F原子の導入によりラジカル平面が大きくねじれたことで、鎖間の t BuNO同士の接近が可能となっている。

この結晶構造の違いは、磁化曲線に顕著に現れた。すなわち、PNNNOの磁化は磁場増加に対して単調増加を示したのに対し、 F_2 PNNNOは9 Tのスピンギャップと、磁化曲線が飽和磁化($2\mu_B$)の1/2で一定値を取る1/2磁化プラトーを示した。磁化率の温度依存性と磁化曲線を図10(c), (d)のモデルで解析し、分子内磁気相互作用はPNNNOにおいて $2J_F/k_B = 638$ K、 F_2 PNNNOにおいて $2J_F/k_B = 407$ K、分子間鎖内相互作用はPNNNOにおいて $2J_{AF}/k_B = -14.5$ K、 F_2 PNNNOにおいて $2J_{AF}/k_B = -7.4$ Kと見積もった。 F_2 PNNNOの鎖間相互作用は $2J'_{AF}/k_B = -67$ Kと見積もられ、鎖内相互作用よりも大きい。

PNNNOの分子内磁気相互作用は $2J/k_B = 638$ Kと大きく、 $S=1$ のハルデン磁性体との関連に興味を持たれる。分子を $S=1/2$ の強磁性二量体として捉えたと、図9(c)は片足梯子モデルであり、強磁性—反強磁性交互鎖モデルに比べ極めて小さなスピンギャップが予想される。PNNNOにおいては磁化・磁化率・比熱測定より、1.1 Kで反強磁性秩序が観測された。1 K以下の弱い鎖間相互作用の存在が示唆された。

これらの静水圧下の磁気測定を行ったところ、PNNNOは加圧により鎖間相互作用の増大を示唆する結果が得られた。加圧による格子収縮を反映していると思われる。一方、 F_2 PNNNOは、3 kbarの加圧によりエネルギーギャップの消失が観測された。この物質では加圧により鎖間相互作用が減少したと考えられる。有機ラジカルのスピン密度分布が磁気相互作用発現機構を複雑なものにしている。加圧圧縮に伴う分子積層様式のわずかなずれが、磁気相互作用に大きく影響し、磁気相互作用の符号をも変えることを示唆する重要な実験例と言える[20(a)]。

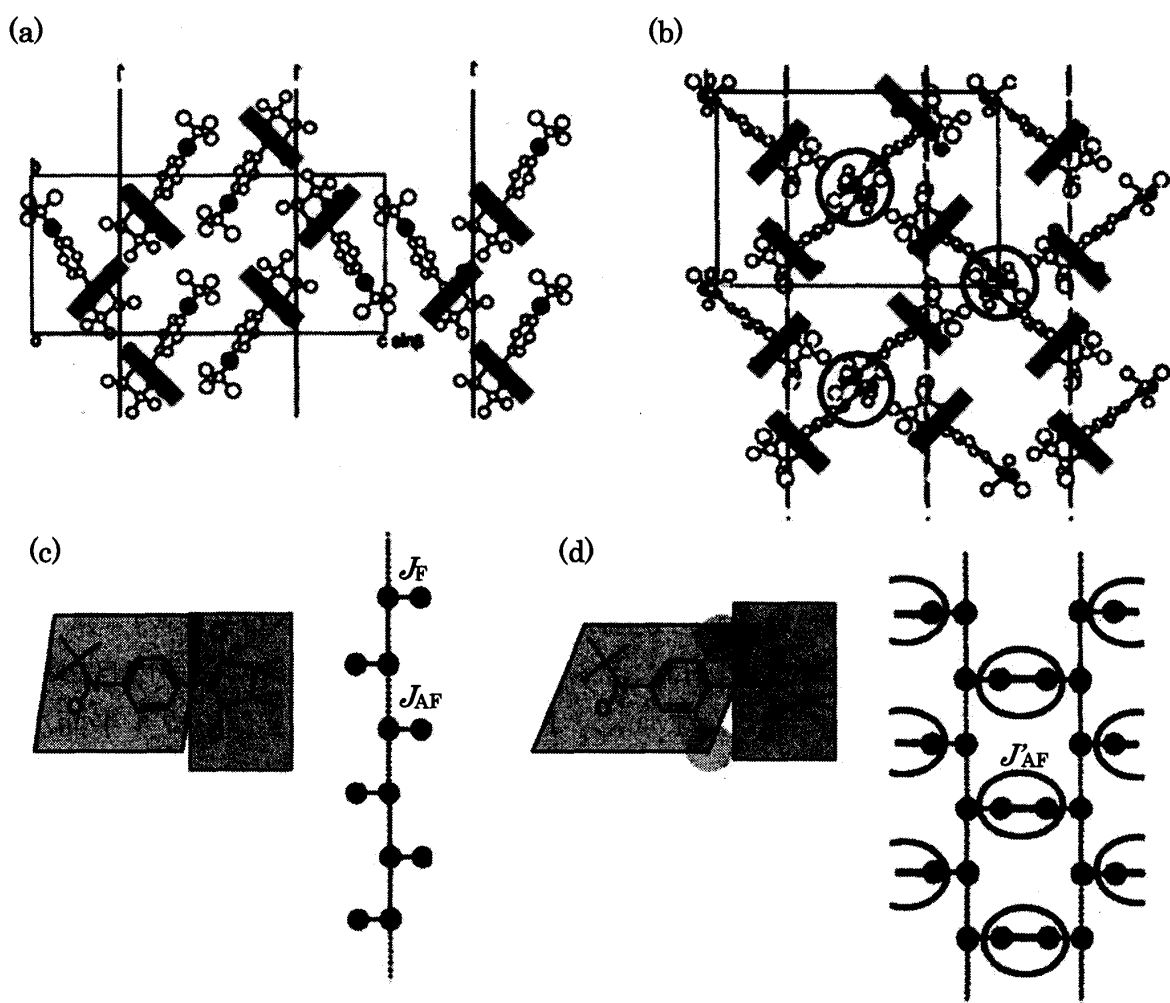


図10. (a), (b) それぞれPNNNO [$P2_1/n$, $a = 6.155$, $b = 11.356$, $c = 24.995$ Å, $\beta = 96.48^\circ$, $V = 1735.8$ Å³, $Z = 4$]とF₂PNNNO [$Pbca$, $a = 19.857$, $b = 14.010$, $c = 13.481$ Å, $V = 3750.5$ Å³, $Z = 8$]の結晶構造。いずれも*t*BuNOおよびNNのラジカル部位をそれぞれ黒色と灰色で示す。F₂PNNNOのみ*t*BuNO間の接近(楕円で囲まれた部分)を示す。(c), (d) それぞれPNNNOとF₂PNNNOの結晶構造の模式図。黒と灰色の丸印はそれぞれ*t*BuNOとNNに対応する $S=1/2$ 、実線と点線は分子内および分子間相互作用を表す。ラジカル平面が大きくねじれたF₂PNNNOは鎖間相互作用が存在する。

7-2. F₂PNNNOの磁気状態

F₂PNNNOの磁化曲線は9 T以上の磁場中で、計算値が逆S字型の立ち上がりを見せるのに対し、0.5 Kにおける実験値は直線的に増大した。磁化、NMR、比熱測定から、これは磁場誘起の反強磁性磁気秩序を反映したもので、スピギャップ相と磁化プラトー相の間に反強磁性秩序相が存在することが明らかにされた[20(b)]。

F₂PNNNOの磁気状態は興味深く、大型単結晶を用いた偏極中性子線回折実験が行われた。基底状態は非磁性であるため、10 K, 7 Tにおける熱励起スピンのスピン密度分布決定を行った。図11に、(鎖間の)強い分子間反強磁性相互作用 J_{AF} で結ばれ

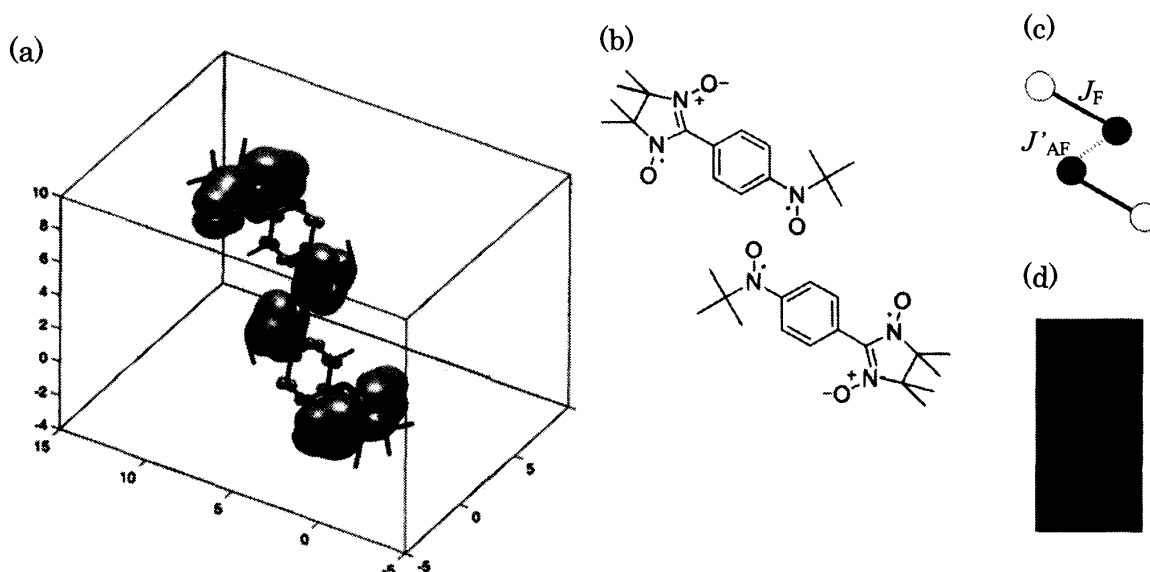


図 11. (a) F₂PNNNO のスピン密度分布。強い分子間相互作用で結ばれた二分子(S=1/2 の四量体)を示している。灰色と黒色の部分はそれぞれ正と負のスピン密度を表している。10 K の低温で 7 T の磁場中での偏極中性子線回折実験による。(b) (a) で表示されている分子骨格。(c) 対応する S=1/2 の 4 スピンモデル。白丸と黒丸はそれぞれ NN と *t*BuNO に対応する $S = 1/2$ 。太線は分子内相互作用 J_F 、点線は分子間相互作用 J'_{AF} を表す。(d) 実験に用いた単結晶 ($1.2 \times 1.5 \times 7.7 \text{ mm}^3$, 20 mg)

た二分子のスピン密度分布を示した。大部分のスピン密度はラジカル基上に存在するものの、4 節の図 5 で説明したように、共役炭素原子上に正負のスピン密度が交互に誘起されていることが見て取れる。この実験の重要な成果は、NN と *t*BuNO のスピン密度分布に偏りがあるということである。 J'_{AF} で結ばれた *t*BuNO 基上には、NN 上に存在するスピン密度の 7 割程度しか存在していない。 J'_{AF} は J_{AF} の 10 倍程度大きいので、分子内磁気相互作用(J_F)と J'_{AF} のみを考慮した $S = 1/2$ の 4 スピンモデルのハイゼンベルグハミルトニアンを用いて解析したとこと、計算値と実験値はよく一致した[20(c)]。古典スピンではこのようなスピン密度の偏りは起こりえず、磁気交換相互作用の微視的起源を解明する実験手法として今後の適用が期待される。

8. 2,3,6-F₃PNN にみる分子間磁気相互作用[21]

この物質は $\chi_p T$ の温度依存性と磁化曲線に特徴があり、磁気相互作用を検討した結果、分子間配置と磁気相互作用について新しい知見が得られてきた。図 12 に $\chi_p T$ の温度依存性を示すが、2-4 K の温度範囲で室温の値の 2/3 で一定値をとった。一方、磁化曲線は 0.5 K において、2-5 T の磁場範囲で、飽和磁化の 1/2 の値で一定値を示した。観測された停留値は一見矛盾しているように思えるが、磁化曲線と磁化率を総合して

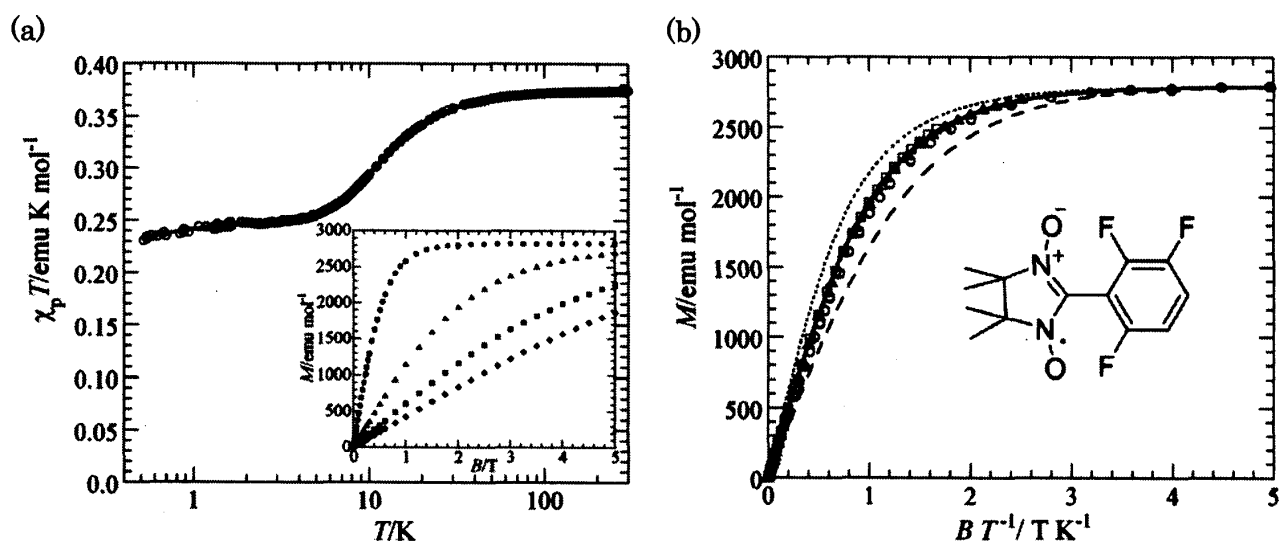


図12. (a) 2,3,6-F₃PNNの $\chi_p T$ の温度依存性と磁化曲線。挿入図：2,3,6-F₃PNNの磁化曲線。0.5 K(●), 2 K(▲), 4 K(■), 6 K(◆)。 (b) 磁化の B/T 依存性とBrillouin関数との比較。実験値：0.5 K(○), 2 K(△), 3 K(□)。破線、実線、点線はそれぞれ規格化された $S = 1/2$, $S = 1$, $S = 3/2$ のBrillouin関数。

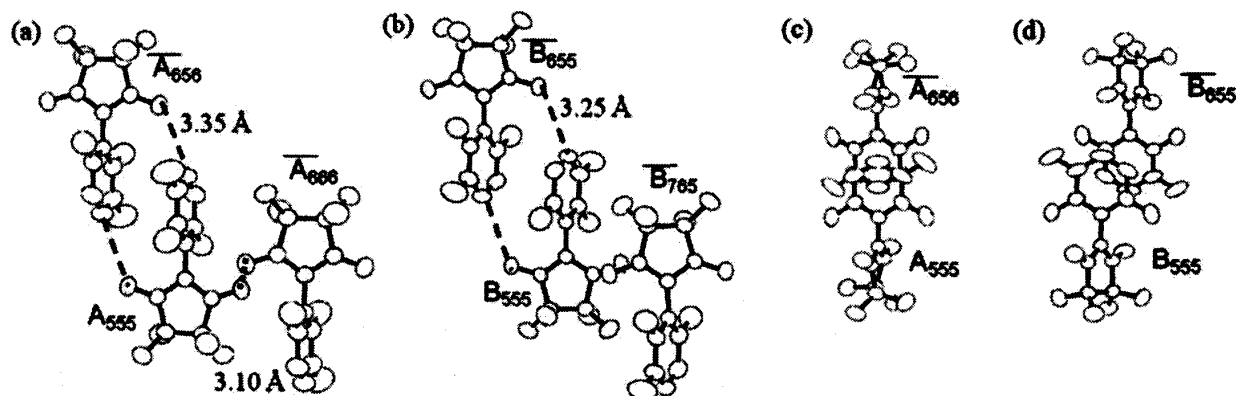


図13. 2,3,6-F₃PNNの分子間配置。(a) (b)それぞれ分子Aおよび分子Bの二種類の分子間配置。ラジカル平面に垂直方向から見た図。(c) (d)それぞれ $\bar{A}_{656} - A_{555}$ と $\bar{B}_{656} - B_{555}$ をフェニル基平面に垂直方向から見た図。

解析した結果、 $1/4$ mol の $S = 1$ 種の形成と $1/4$ mol の $S = 0$ 種の形成で理解できることができた。実際、結晶構造には二種類の二量体形成が認められた。結晶学的パラメーターは $P \bar{1}$, $a = 10.630(6) \text{ \AA}$, $b = 11.062(5) \text{ \AA}$, $c = 13.136(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 97.10(3)^\circ$, $\beta = 92.45(3)^\circ$, $\gamma = 115.94(2)^\circ$, $V = 1370.3(13) \text{ \AA}^3$ は, $Z = 4$ である。結晶学的に独立な2分子をA,Bで表し、分子間配置を図13に示す。反強磁性的二量体は、NO基の接近した $A_{555} - \bar{A}_{666}$ に帰属できる。従って、強磁性的二量体はNO基とフェニル基の接近した

$B_{555} - \bar{B}_{655}$ に帰属される。磁化率の解析からそれぞれ $2J/k_B \sim -22$ K, 16 K と見積もられた。

ここで注目したいのは、 $B_{555} - \bar{B}_{655}$ と $\bar{A}_{656} - A_{555}$ の関係である。最近接原子および原子間距離は良く似ており、NO 基とフェニル基の相対配置は類似しているが、図 12(c)(d)を比較すると明らかなように、フェニル基同士の重なり方は異なっている。二量体間相互作用を考慮して磁化率を解析すると、 $\bar{A}_{656} - A_{555}$ の磁気相互作用は $0 \geq 2J/k_B \geq -3.4$ K という結果になり、両者は磁気相互作用の符号すら違うことになる。フェニル基上に分布するスピン密度は全体の約 1 割であるが、フェニル基の重なりが磁気相互作用に重要な役割を示すことが初めて実証された。

9. おわりに

有機強磁性体の発見は、有機ラジカルスピンの分子間平行および反平行配列がともに安定に存在し得るということの実証であり、有機ラジカルが物性研究の対象として認識される契機となった。この 20 年間で有機磁性研究の進展は著しいものの、分子間磁気相互作用の発現機構は未だ未解明な問題を多く残している。分子間スピン配列を自在に操るためには、磁性発現機構を微視的な観点から探る必要があると思われる。そのためには化学と物理の連携は今後一層欠かせない。本シリーズは化学の視点を物理学者に紹介することを意図したものであるが、物理的視点を持って物質合成をする化学者にも役立つことがあれば幸いに思う。

ここで紹介した研究は文献の共著者との共同研究の成果であり、共同研究者の方々への謝意をここに表す。

References

- [1] (a) M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 186, 401. (b) Y. Nakazawa, M. Tamura, N. Shirakawa, D. Shiomi, M. Takahashi, M. Kinoshita, M. Ishikawa, *Phys. Rev. B*, **46**, 8906 (1992).
- [2] (a) 木下實, 日本物理学会誌, **47**, 105 (1992), (b) 木下實, 応用物理, **61**, 994 (1992). (c) M. Kinoshita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5718 (1994).
- [3] (a) L. P. Le, A. Keren, G. M. Luke, W. D. Wu., Y. J. Uemura, M. Tamura, M. Ishikawa, M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.*, **206**, 405 (1993), (b) Y. J. Uemura, L. P. Le, G. M. Luke, *Synth. Metals*, **56**, 2845 (1993), (c) A. Zheludev, E. Ressouche, J. Schweizer, P. Turek, M. Wan, H. Wang, *Solid State Commun.*, **90**, 233 (1994), (d) K. Ohshima, Y. Haibara, H. Yamazaki, K. Awaga, M. Tamura, M. Kinoshita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **271**, 29 (1995), (e) K. Takeda, K. Konishi, M. Jitaka, T. Kawae,

- M. Tamura, M. Kinoshita, *J. Mag. Mag. Mater.*, **140-144**, 1451 (1995), (f) K. Takeda, K. Konishi., M. Tamura, M. Kinoshita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **273**, 57 (1995).
- [4] W. Fujita, K. Awaga, *Chem. Phys. Lett.*, **388**, 186 (2004).
- [5] 例えば、ニトロキシドラジカル($\text{NO}\cdot$)の室温における g 因子の異方性は 2.0023 ~2.01 程度であり、異方性は 0.5%以下である。
- [6] Y. Hosokoshi and Katsuya Inoue, "Quantum Spin magnetism in Nitroxide-based Compounds" in Carbon-Based Magnetism Eds. by T. Makarova and F. Palacio, Elsevier B.V., pp. 107-130 (2005).
- [7] Y. Hosokoshi, K. Katoh, Y. Nakazawa, H. Nakano, and K. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 792 (2001).
- [8] Y. Hosokoshi, Y. Nakazawa, K. Inoue, K. Takizawa, H. Nakano, M. Takahashi, and T.Goto, *Phys. Rev. B*, **60**, 12924 (1999).
- [9] 文中で用いる磁気相互作用はハミルトニアン $H = -2J \sum S_i \cdot S_j$ の表記による。
- [10] Y. Hosokoshi, K. Katoh, K. Inoue, and T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **68**, 2910 (1999).
- [11] (a) C. K. Majumdar, *J. Phys. C*, **3**, 911 (1970). (b) C. K. Majumdar and D. K. Ghosh, *J. Math. Phys.*, **10**, 1399 (1969). (c) B. S. Shastri and B. Sutherland, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 964 (1981). (d) I. Affleck, T. Kennedy, E. H. Lieb and H. Tasaki, *Commun. Math. Phys.*, **115**, 477 (1988). (e) K. Okamoto and K. Nomura, *Phys. Lett. A*, **169**, 433 (1992). (f) N. Maeshima, M. Hagiwara, Y. Narumi, K. Kindo, T. C. Kobayashi, and K. Okunishi, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 3607 (2003).
- [12] NO 基とフェニル基のオルト位水素原子との間の静電引力により、ラジカル平面とフェニル基平面との間の二面角は 20° 程度になることが多い。ハロゲン原子を置換すると、静電反発により 60° 程度の大きな二面角を取るようになる。
- [13] 分子間でラジカル基同士が接近すると反強磁性相互作用を生じる。これは不対電子の軌道(Singly Occupied MO, SOMO)の重なりで理解される。一方、分子間で強磁性相互作用を発現するには、SOMO の重なりがなく、SOMO とエネルギー順位の近い最低空軌道(the Lowest Unoccupied MO, LUMO)や次最高被占軌道(the Next Highest Occupied MO, NHOMO)との間で重なりが生じる必要がある。分子間相互作用として、100 K 程度の反強磁性相互作用は報告例があるものの、強磁性相互作用の報告は 20 K 程度にとどまる。強磁性相互作用が反強磁性相互作用に比べて不安定なのは、分子間に SOMO の重なりが少しでも存在すれば反強磁性相互作用が出現することで理解できる。
- [14](a) H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.*, **18**, 265 (1950). (b) 西本吉助、今村 詮 編、分子設計のための量子化学、講談社サイエンティフィク、第 3 章 1 節 2 節 (1989).
- [15] Y. Hosokoshi, M. Tamura, D. Shiomi, N. Iwasawa, K. Nozawa, M. Kinoshita,

H. Aruga Katori, and T. Goto, *Physica B*, **201**, 497 (1994).

[16] K. Katoh, Y. Hosokoshi, K. Inoue, M. I. Bartashevich, H. Nakano, T. Goto, *J. Phys. Chem. Solids*, **63**, 1277 (2002).

[17] Y. Hosokoshi, K. Katoh and K. Inoue, *Synth. Metals*, **133**, 527 (2003).

[18] (a) Y. Hosokoshi, K. Katoh, A. S. Markosyan, K. Inoue, *Synth. Metals*, **121**, 1838 (2001). (b) K. Katoh, Y. Hosokoshi, K. Inoue, T. Goto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **69**, 1008 (2000). (c) M. Troyer, H. Tsunetsugu and D. Würtz, *Phys. Rev. B*, **50**, 13515 (1994). (d) T. Goto, H. Aruga Katori, Y. Ajiro, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**, 4155 (1992).

(e) S. Todo, M. Matsumoto, C. Yasuda, H. Takayama, *Phys. Rev. B*, **64**, 224412 (2001). (f) T. Sakai, K. Okamoto, K. Okunishi, K. Kindo, Y. Narumi, Y. Hosokoshi, K. Katoh, K. Inoue, T. Goto, *Physica B*, **346**, 34 (2004). (g) Y. Hosokoshi, Y. Konishi, S. Nishihara, K. Inoue, *J. Mag. Mag. Mater.*, **310**, e420 (2007). (h) H. Ohta, K. Kirita, T. Kunimoto, S. Okubo, Y. Hosokoshi, K. Katoh, K. Inoue, A. Ogasahara, S. Miyashita, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 2640 (2002).

[19] S. Yamamoto, T. Fukui, *Phys. Rev. B*, **57**, R14008 (1998).

[20] (a) Y. Hosokoshi, K. Inoue, *Synth. Metals*, **103**, 2323 (1999). (b) H. Tsujii, B. Andraka, Y. Hosokoshi, K. Inoue, Y. Takano, *J. Mag. Mag. Mater.*, **310**, e415 (2007). (c) A. Zheludev, V. O. Garlea, S. Nishihara, Y. Hosokoshi, A. Cousson, A. Gukasov, K. Inoue, *Phys. Rev. B*, **75**, 104427 (2007).

[21] T. Kanzawa, S. Nishihara, H. Nojiri, Y. Hosokoshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83**, 1447 (2010).